

1

2

④非還元性澱粉中間加水分解物の製造法

①特 願 昭38-68748
②出 願 昭38(1963)12月21日
⑦発 明 者 増田為江
平塚市平塚3558
同 山野井秀助
浦和市太田窪574
同 町田勇
埼玉県北足立郡鳩ヶ谷町浦寺561
同 小川明彦
川崎市百合ヶ丘3の22公団
103-404
⑦出 願 人 日研化学株式会社
東京都中央区銀座4の5
代 表 者 奥村重正
代 理 人 弁理士 山中政吉

発明の詳細な説明

本発明は非還元性澱粉中間加水分解物の製造法
に関するものにしてグルコースの如き還元性単糖
類及びオリゴ糖類即ちマルトース、イソマルト
ース、ゲンチオビオースの如き還元性2糖類、マル
トトリオース、イソマルトトリオース、パノース
の如き還元性3糖類、以下マルトテトラオース、
マルトペンタオース、マルトヘキサオース等の還
元性4～6糖類、更に7糖類以上のデキストリン
にして末端グルコース残基少なくとも一つのヘミ
アセタール性水酸基が結合に使用されずに残つて
いるところのこれらを構成糖類とする還元性澱粉
中間加水分解物の水溶液に緩衝剤例えば第二磷酸
ナトリウムの如きを添加し、反応液のpHを7～
9に調整し還元触媒例えばニッケル触媒(ラネー
ニッケル、ニッケルけい藻土、ギ酸ニッケル等)
の存在下に有効な攪拌を行いつつ反応温度大約
50～150℃、反応水素圧大約50～130
kg/cm²の条件下に反応を進行せしめ常に反応液の
pHを大約7～9に維持するよう加圧下緩衝剤の

添加を行つてこれらの糖類に分解反応や異性化反
応を惹起せざるよう水素添加し、非還元性澱粉中
間加水分解物を製造せんとするものである。

元来、澱粉中間加水分解物には酸分解、酸一酵
素分解、酵素(含麦芽)分解等、その分解方法に
より或は又その分解程度により各種品質のものが
存在する。而して高分子化合物たる澱粉が加水分
解し、最後にはすべて単分子のグルコースとなる
がその中間段階で分解を止めるときは一部グルコ
ースの生成と同時に無数の性質の異なるオリゴ糖
類やデキストリンを生成する。通常一般に甘味の
少ないDE12までは普通デキストリン、多少甘
味のあるDE13～19のものはマルトデキスト
リン、砂糖の甘味度の約1/3のDE20～70のも
のは水飴といわれる部類である。いずれも還元力
はグルコースを主成分としたぶどう糖よりは小さ
いがDEの大きくなる程糖類の構成はグルコース、
オリゴ糖はもちろん低分子の糖類の含有量は多く
なる。これらの澱粉中間加水分解物は加熱中、蛋
白質やアミノ酸などの窒素化合物が共存するとメ
イラード反応を起こして結合し褐色を呈する。又
大気中80℃以上で加熱を続ける場合、或は更に
高温に加熱するときには分解して5-ヒドロキシメ
チルフルフラール(以下H.M.F.と記す)や
レブリン酸、ギ酸等の有機酸を生じ、H.M.F.
はなお重合して暗色化合物になる。又澱粉加水分
解の工程に於いてもこのH.M.F.は極く微量
生成し、これは不安定な化合物で経済的に変化し
て着色の主たる原因となつている。又アルカリ性
溶液では還元糖はすべて各種の分解作用を受け、
或はアルドール縮合を起こして着色し易いので弱
酸性側4～6付近に保つようにされているのが通
例である。酸性溶液中では上記分解着色の他にグ
ルコースが逆重合して苦味のあるゲンチオビオ
ースを生ずることもある。以上の如く通常還元性
のある澱粉中間加水分解物には種々なる欠点が認め
られている。

本発明の目的はこれら還元性澱粉中間加水分解

物の用途上の諸種の特徴を活かし、且つ前記の各種欠点を除去し、還元性のはほとんどない安定な澱粉、中間加水分解物を低廉且つ高収率に得る方法を提供せんとするものである。

本発明は還元性澱粉中間加水分解物の水溶液に第二磷酸ナトリウムの如き緩衝剤を添加し、そのpHを大約7~9に調整しニッケル触媒の如き還元触媒の存在下に大約50~150℃に於いて水素圧大約50~130kg/cm²でこれらの糖類に極力分解反応及び異性化反応を惹起させないよう加圧下更に前記第二磷酸ナトリウムの如き緩衝剤の添加を行なつて常に反応液のpHを大約7~9に維持しつつ水素添加し、非還元性の澱粉中間加水分解物に転換させることを特徴とする。

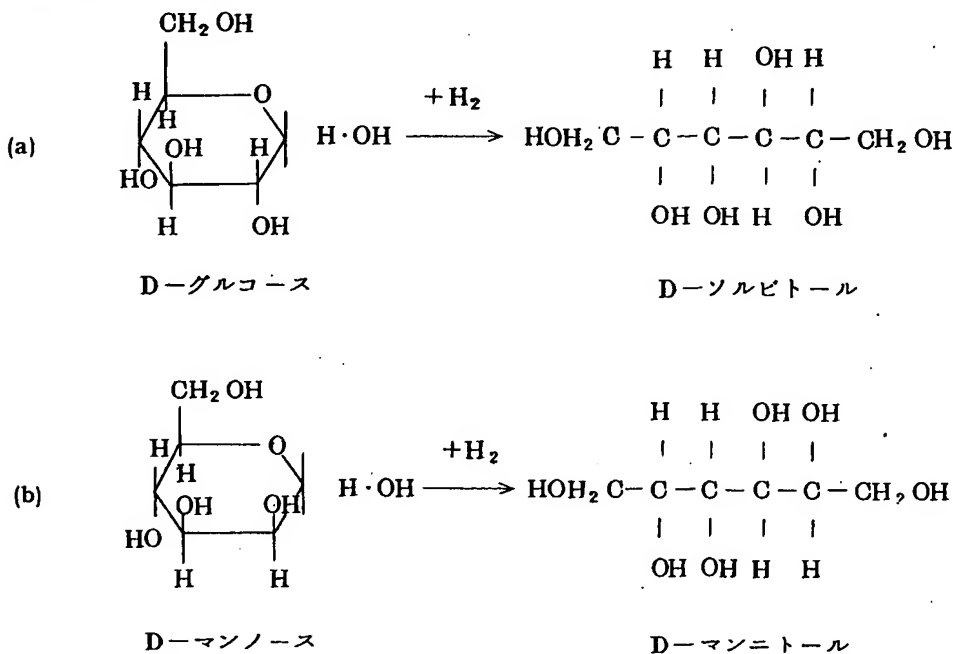
現在までデキストリン、マルトデキストリンや水飴の如き還元性澱粉中間加水分解物を分解反応や異性化反応を惹起させないような目的でそのまま水素添加して非還元性澱粉中間加水分解物を製造した例を見ない。もちろん還元糖であるグルコースやマンノースを水素添加してソルビトールやマンニトールの如き非還元性の糖アルコールを製造することは既に周知であり、尙又澱粉、デキストリン、麦芽糖、糖蜜、蔗糖及び転化糖を高温(100~300℃)、高圧(20~200気圧)下に比較的長時間(25~5時間)かけて分解的

※水素添加を行なつてソルビット、マンニット、グリセリン、プロピレングリコール、イソプロピルアルコール、及びアルコール等を製造する方法は幾多の刊行物や文献にも既に報告されている通りである。

本発明に於いては反応温度、水素圧力も比較的 low 且つ反応液のpHを一定範囲に保ち、反応時間もただか1時間以下に止め、還元基に水素を添加すればよく分解反応や異性化反応は極力阻止しなければならない。このような比較的緩和な条件下に於いて水素添加を行うものである。

かかる方法により還元性澱粉中間加水分解物中に含有するグルコースはもちろん水素添加されてソルビトールになるが、オリゴ糖類即ちマルトース、イソマルトース、ゲンチオビオースの如き還元性2糖類、マルトリオース、イソマルトリオース、パノースの如き還元性3糖類、以下マルトテトラオース、マルトペンタオース、マルトヘキサオース等の還元性4~6糖類、更に7糖類以上のギキストリンにして末端還元基を有する各種の重合度の長鎖分子の糖類はすべて鎖部分の分解は行われず末端基のみ還元されて下記の如き構造の物質となるものである。

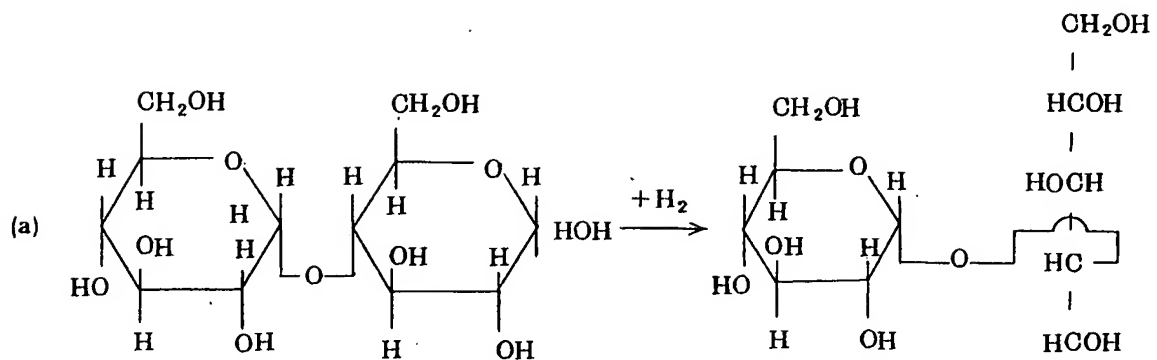
(1) 単糖類の場合



(2) 2糖類の場合

5

6

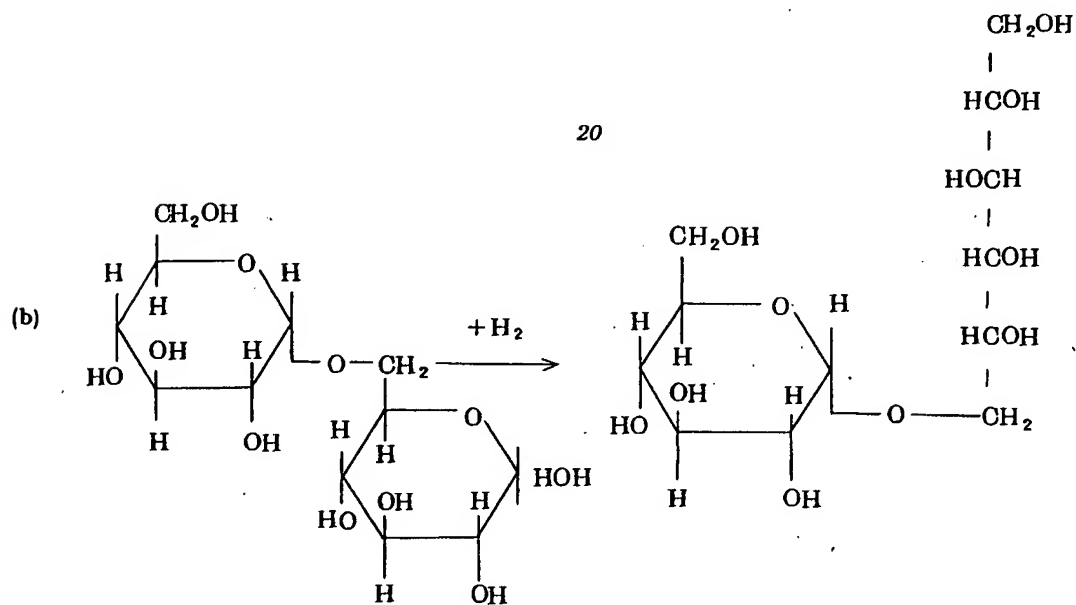


マルトース

4-O-〔 α -D-グルコピラノシ
ル〕-D-グルコピラノース

4-O-〔 α -D-グルコピラノシ
ル〕-D-グルシトル

15

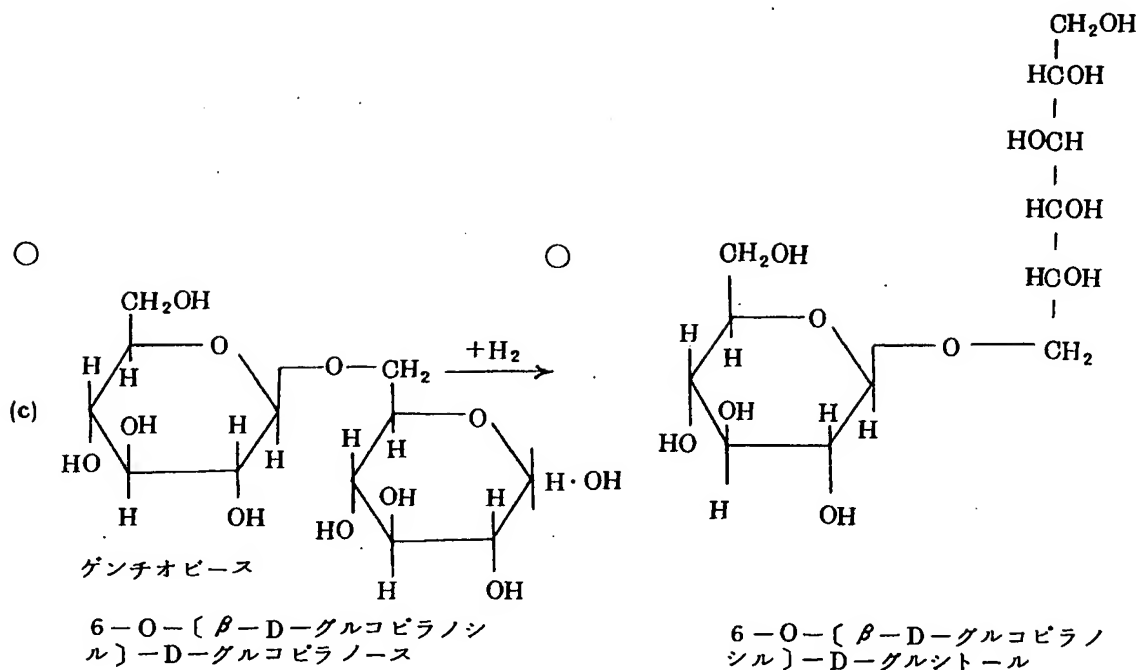


イソマルトース

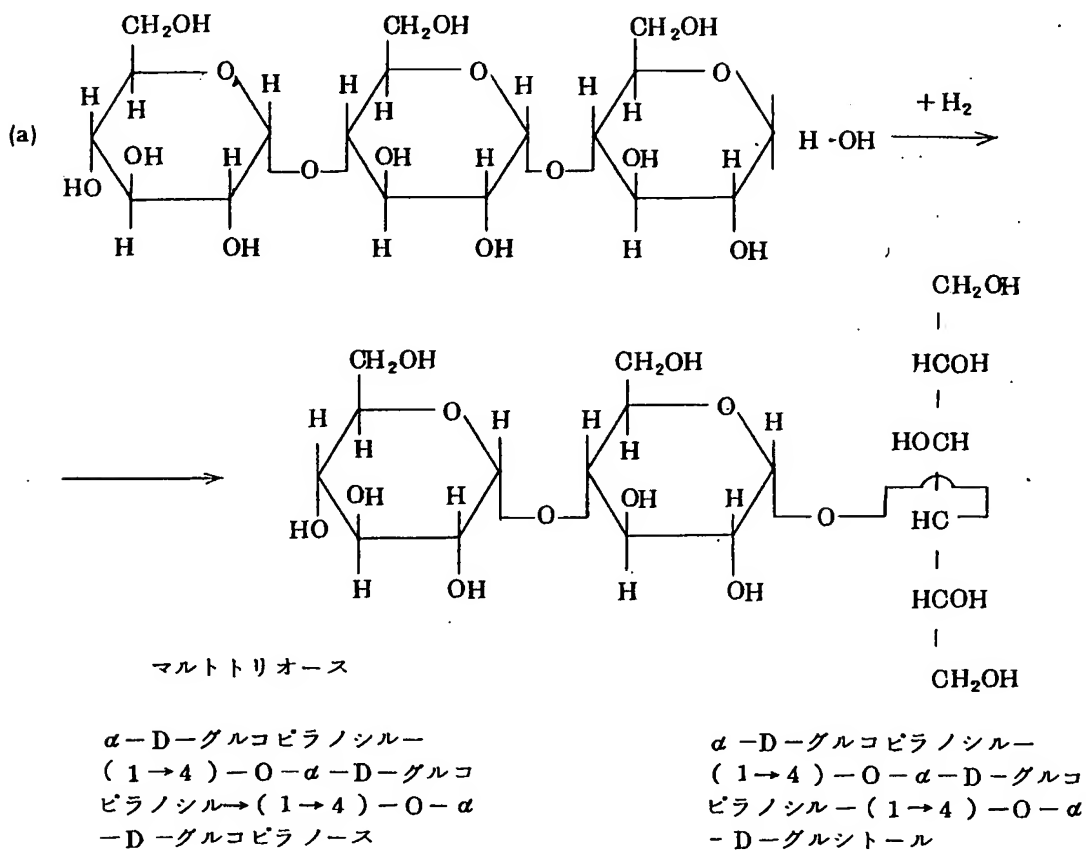
6-O-〔 α -D-グルコピラノシ
ル〕-D-グルコピラノース

6-O-〔 α -D-グルコピラノシ
ル〕-D-グルシトル

35

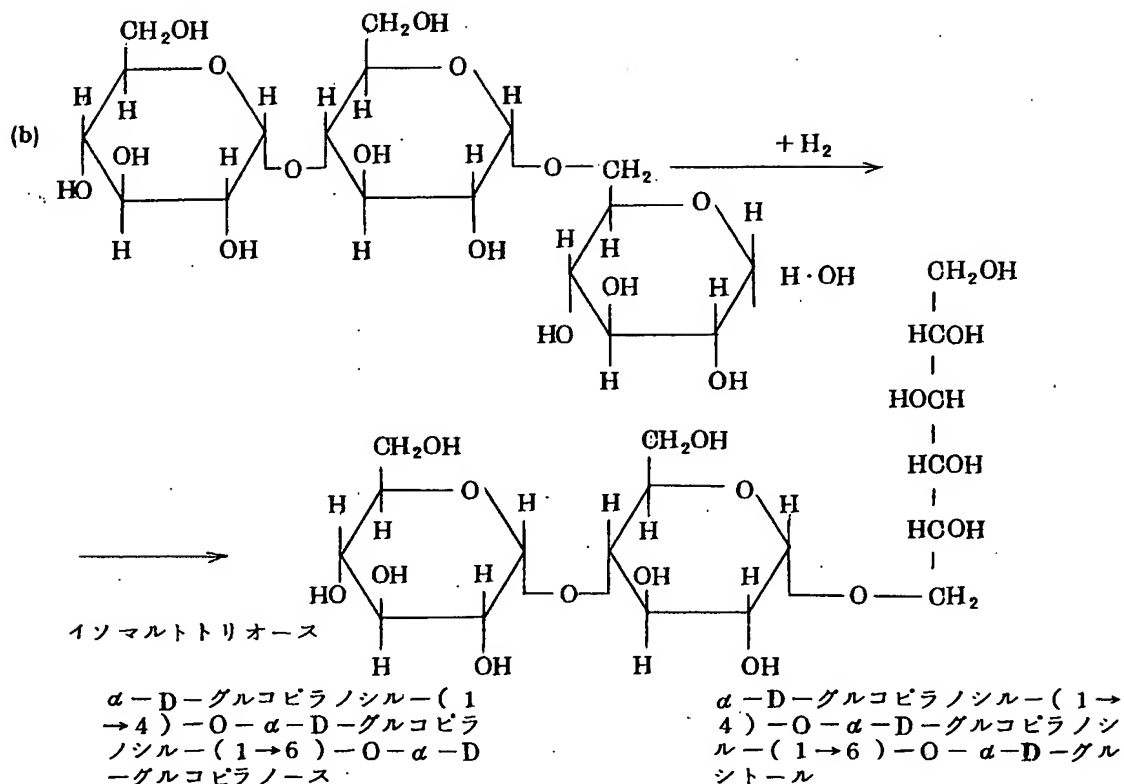


(3) 3 糖類の場合

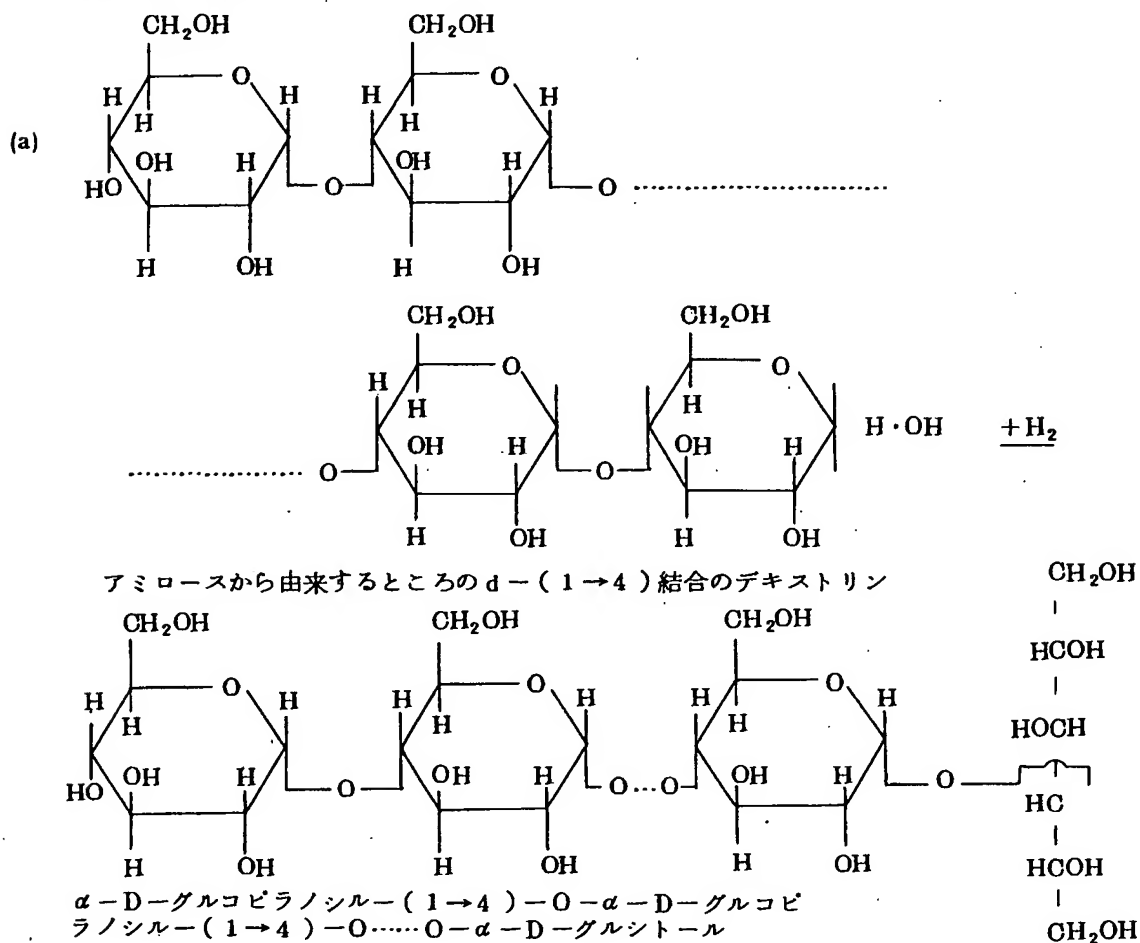


9

10



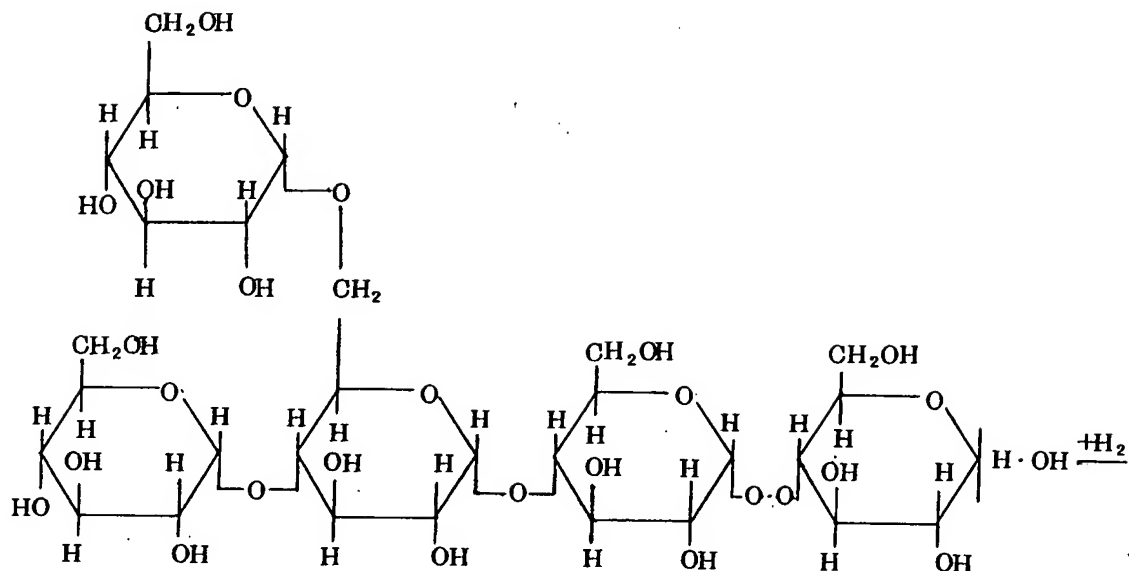
(4) 4糖類以上の場合



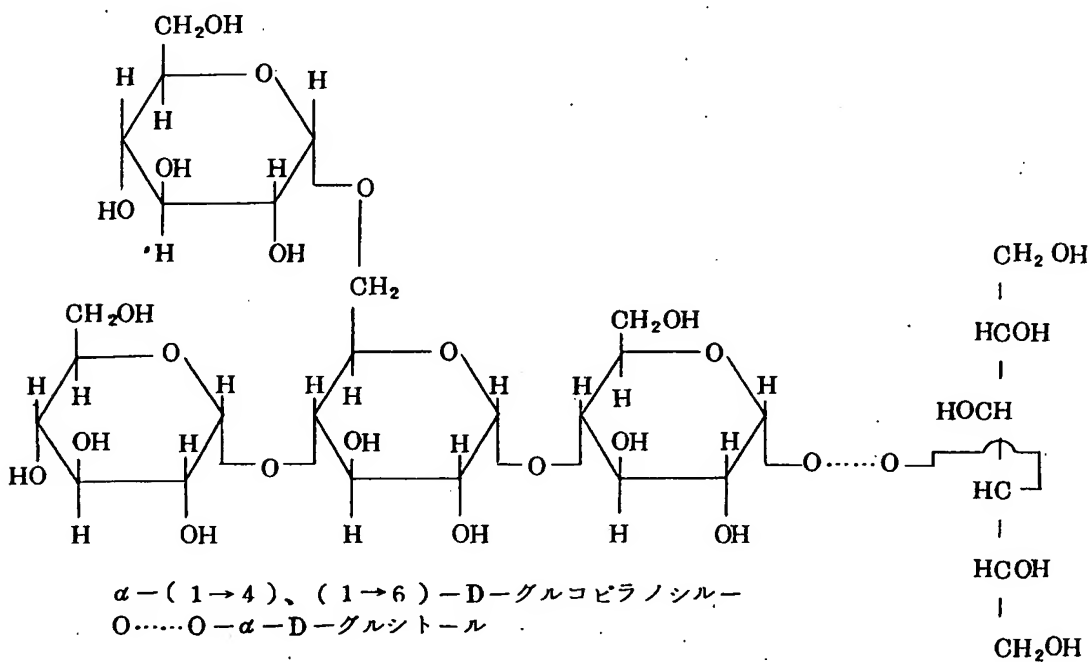
11

12

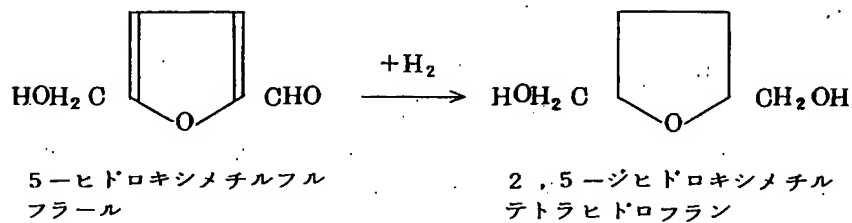
(b)



アミロペクチンから由来するところの α -(1 \rightarrow 4)(1 \rightarrow 6)結合のデキストリン



還元性澱粉中間加水分解物中に不純物として存 在する着色成分H、M、Fの如きものは下記の如※



還元糖類を高温高圧下に還元触媒を使用して水素添加を行う際還元糖類の水溶液中に水素を飽和状態まで充分溶解せしめてから加熱することが望ましく、若し水素の存在供給が不十分な状態で大
約80℃以上に加熱するときは、還元糖類は酸化してアルドン酸（グルコースはグルコン酸になる）を生成し、或は脱水もしくは炭素鎖の切断を伴う分解を惹起し低分子量の物質に変化し易いものである。水素の充分なる存在下、即ち大
約50～130kg/cm²の水素圧下に於いて加熱するときはもちろんこれらの異常反応は阻止し得るが、尙未
だわずかの異常反応はまぬがれない。反応液のpHは高い程水素添加反応速度は大きい
が、還元糖類の通性としてアルカリ性に於いては異性化を惹起し易く、又グルコン酸、レブリン酸、酢酸、乳酸、及びギ酸の如き種々の有機酸を生成し、水素添加反応に於いて急速にpHが低下する傾向がある。pHが低下するとニッケル触媒の如き還元触媒はその活性を失い脱水を伴う分解等反応は益々異常を呈し、加熱温度以上に異常反応熱を発生し益々高温となり連鎖反応的に分解低分子化が促進される。

本発明に於いては上記の異状反応により分解低分子化を極力阻止するため第二磷酸ナトリウムの如き緩衝剤を添加し、反応液の当初のpHを7～9の範囲に調整し、尙反応中当然pHの低下はまぬがれないので更に加圧下第二磷酸ナトリウムの如き緩衝剤の添加を行なつて常に反応液のpHを大
約7～9に維持せしめる。この際添加する緩衝剤は第二磷酸ナトリウム水溶液の外に第一磷酸カリウムと水酸化ナトリウム或は第一磷酸カリウムと硼砂の組合わせによるもの、更にこれら緩衝剤を併用することもできる。又緩衝剤の添加の方法は1～数回に分割して添加する方法、或は連続添加の方法いずれの方法を採用してもよい。これにより水素添加反応を極めて順調正常且つ短時間に完結せしめることができる。この際反応液の加熱は水素加圧下に開始し、実際に約50℃より水素添加が開始され反応熱の発生を伴うのでこれを考慮して大
約50～150℃で還元性澱粉中間加水分解物のDEの高低に応じて加熱温度を調整しなければならない。又水素圧力も余り高くすることは分解反応を促進することになるばかりでなく危険度を増し、設備費もかさみ且つ漏洩時の水素ガスのロスも大きくなるので最高130kg/cm²程度で充分である。もちろん加熱温度と共に反応圧力、反

応時間は反応物のDEの高低により下記実施例に示す如く調節しなければならない。

次に本発明の実施例について説明する。

実施例 1

DE10のデキストリン30%水溶液350kg（固形分105kg）に第二磷酸ナトリウム20%水溶液6ℓを添加し、常法で展用したラネーニッケル触媒10kgを加え、水酸化ナトリウム水溶液でpH8に攪拌調整し、予め水素ガスを充填した内容積500ℓの攪拌機付オートクレーブに仕込み、圧力110±5kg/cm²で水素ガスをオートクレーブの底部を通して液中を循環せしめ、攪拌機を以て攪拌しつつジャケット蒸気加熱を行う。

50℃付近より反応は開始され水素の吸収に従って常に新鮮な水素を供給し、圧力を110±5kg/cm²に保持する。反応開始より15分後第二磷酸ナトリウム20%水溶液2ℓを小型特殊ポンプで反応液中に攪拌しつつ添加し、pHを7～8に維持調整し反応を進める。加熱温度は125℃に止める。約30分間で水素吸収は停止し反応は完結する。反応を完結したとき水素圧を利用してオートクレーブより反応液を排出せしめ触媒を分離する。触媒を除去した溶液は、次いで活性炭1kgを添加し60℃の加温下40分間攪拌し脱色後濾過する。濾液はイオン交換樹脂を以て脱イオン精製を行い、次いで真空濃縮罐で濃縮し50%の粘稠物190kgを得る。

実施例 2

DE18のマルトデキストリン40%水溶液350kg（固形分140kg）に実施例1と同様第一磷酸カリウム20%水溶液4ℓを添加し常法で展開したラネーニッケル触媒10kgを加え水酸化ナトリウム水溶液でpH8に攪拌調整し予め水素ガスを充填した内容積500ℓの攪拌機付きオートクレーブに仕込み水素圧115±5kg/cm²で反応液を通して循環せしめつつ攪拌する。次いでジャケット蒸気加熱を行い最高130℃に止めて反応を完結せしめるのであるが、この間更に反応開始より15分後及び25分後に第二磷酸ナトリウム20%水溶液をそれぞれ1ℓずつ攪拌しつつ追加しpHを7～8に維持調整し反応を順調に進行せしめる。反応は約35分間で完結する。以後の工程は実施例1と同様であるが最終製品は70%の濃稠シラップ状物180kgを収得する。

実施例 3

DE50の水飴の50%水溶液350kg(固形分175kg)に実施例1及び実施例2と同様第二磷酸ナトリウム20%水溶液12ℓを添加し、常法で展開したラネーニッケル触媒10kgに加え、水酸化ナトリウム水溶液でpH9に攪拌調整し前と同法でオートクレーブに仕込み、水素圧120±5kg/cm²で反応液を通じて循環せしめつつ激しく攪拌を続け加熱を開始する。次いで反応開始後10分間置きに3回、第二磷酸ナトリウム20%水溶液をそれぞれ1ℓずつ攪拌添加しpHを7~8に維持調整し反応を進行せしめる。反応は約40分で完結する。以後の工程は実施例1、実施例2に同じであるが最終製品の濃度は8.3%シラップ状粘稠液で195kgを得る。

実施例 4

麦芽糖化による特にマルトースを主成分とするDE

※DE38の水飴の52%水溶液350kg(固形分182kg)に実施例1~3と同様第二磷酸ナトリウム20%水溶液12ℓを添加し、常法で展開したラネーニッケル触媒10kgを加え水酸化ナトリウムでpH9に攪拌調整し、前と同法でオートクレーブに仕込み、水素圧、115±5kg/cm²で反応液を通じて循環せしめつつ激しく攪拌を続け加熱を開始する。次いで3ℓの第二磷酸ナトリウム20%水溶液を反応開始より反応完結まで50分間に連続して反応液中へ圧入添加し、pHを7~8に維持する。以後の工程は実施例1~3と同じであるが、最終製品は水分2%以下まで濃縮し水飴状固形物175kgを得る。

以上夫々異なるDEの原料を使用してそれぞれ15に適した条件で水素化を行い得られた製品の一般分析結果は次の第1表に示す通りである。

第 1 表

実施例 項目	1	2	3	4
水分	49.5%	29.8%	16.8%	1.4%
pH	6.0	6.0	6.0	6.0
直接還元糖	0.1%	0.2%	0.3%	0.5%
間接還元糖	46.4 "	63.6 "	49.5 "	48.6 "
鉄	0.2 ppm	0.2 ppm	0.3 ppm	0.3 ppm
ニッケル	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
灰分	0.003%	0.007%	0.004%	0.009%
味	殆ど甘味なき糊様食感味	わずかに甘味あり	水飴と同程度の爽快な甘味	水飴と同程度の爽快な甘味
色	無色透明	無色透明	光沢ある無色透明	光沢ある無色透明
臭	なし	なし	なし	なし

尚ベークロマトグラフィーによる分別定量の結果は次の第2表に示す通りである。

第 2 表

実施例 構成成分	1	2	3	4
ソルビトール	8.0%	9.0%	27.0%	10.3%

オリゴ糖その他 デキストリン等 の加水分解中間 体の水添物	91.0%	89.0%	71.5%	86.0%
その他	1.0%	2.0%	1.5%	3.7%
計	100%	100%	100%	100%

45 因にこれに使用したそれぞれのDEに相当する

酸糖化の一般的な還元性澱粉中間加水分解物の糖類の構成は第3表に示す如きものである。

第 3 表

DE 通 称 構成種類	10 デキストリン	18 マルトデキストリン	50 水 飴
グルコース	3.0%	44%	25.4%
マルトース・イソマルトース・ゲンチオビオース	28"	5.0"	16.4"
マルトトリオース・イソマルトトリオース・パノース	3.0"	5.0"	13.7"
マルトテトラオース	2.8"	5.0"	9.4"
マルトペンタオース	2.8"	4.8"	8.7"
マルトヘキサオース	2.4"	4.0"	5.4"
マルトヘプタオース	2.0"	3.6"	5.0"
デキストリン	81.2"	68.2"	16.0"
計	100.0"	100.0"	100.0"

(注) クロマトグラフ分析定量によるものでグルコース換算%で示す。

尙又麦芽糖化水飴の場合、その糖組成は特にマルトースを主体とするもので一例としては下記の如きものである。

DE 通 称 構成糖類	38 麦 芽 飴
グルコース	10.4%
マルトース	66.9%
その他の糖類	22.7%

本発明による方法で得られた製品の耐熱性を常法によりつくられたソルビトール、水飴、ぶどう糖等と比較した結果は第4表に示す通りで、ソルビトールと殆ど同程度の耐熱性を示し、水飴やぶ

第 4 表

加熱時間 試 料	60分	90分	120分	備考
5 実施例1の製品	1以下	1以下	1以下	
" 2 "	"	"	"	
" 3 "	"	"	"	
" 4 "	"	"	"	
10 食品添加物規格ソルビトール	"	"	"	
DE50の市販水飴	10以上	—	—	加熱前5
15 日本農林規格結晶ぶどう糖	7以上	10以上	—	
" 精製ぶどう糖	"	"	—	

(注) 試験方法：内径15mm、高さ170mmの清浄な硬質試験管に約10gの試料(すべて70%水溶液に調整したもの)を採り、150±5℃の油浴中で所定時間加熱処理後、ガードナー標準溶液で比色する。

25 かくして得られた非還元性澱粉中間加水分解物は還元性単糖類からの非還元性糖アルコール類と同様還元性2～多糖類からの非還元性2～多糖アルコール類ともいべきものであつて、糖アルコールが各種化学工業原料、化学合成原料として重要なものであると同様、これらの非還元性澱粉中間加水分解物もアルキッド樹脂及び同塗料、硬質ポリウレタンフォーム、界面活性剤等の基礎原料となる。又、耐熱性のみならず酸及びアルカリにも強く、即ち物理的・化学的に極めて安定で製菓、食品工業に於ける増粘剤、艶出し剤、湿潤調整剤、賦コク剤、柔軟剤、砂糖の結晶阻止剤、アルファ

特許請求の範囲

1 単糖類及びオリゴ糖類、更にデキストリン等の還元性糖類を構成成分とする澱粉中間加水分解物の水溶液を還元触媒の存在下に水素加圧、加熱、攪拌し水素添加を行うに際し、緩衝剤を使用して終始その反応液のpHを大約7～9に維持調整し、45 分解反応及び異性化反応を阻止しつつ短時間に水

19

素添加を行なつて非還元性澱粉中間加水分解物を製造する方法。

20

引用文献

特 公 昭40-20209